

2000-063402

(11)Publication number : 2000-063402

(43)Date of publication of application : 29.02.2000

(51)Int.Cl. C08B 37/00

(21)Application number : 11-123366 (71)Applicant : FUJI OIL CO LTD

(22)Date of filing : 30.04.1999 (72)Inventor : HATTORI MITSUO
NAGAOKA SHUJI
MAEDA YUICHI

(30)Priority

Priority number : 10163237

Priority date : 11.06.1998

Priority country : JP

(54) PREPARATION OF WATER-SOLUBLE POLYSACCHARIDE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a water-soluble polysaccharide excellent in the solubility into water and in the workability controllable over foaming on dissolving and over dusting off on handling, by granulating a water-soluble polysaccharide powder using a binder of a mixed liquid of a water-soluble polysaccharide and an emulsifier.

SOLUTION: A water-soluble polysaccharide to be used as nuclei in the granulation of powder and that to be used as a binder liquid are commonly a basically same water-soluble polysaccharide, but may be different water-soluble polysaccharides. The water-soluble polysaccharide involves especially a water-soluble hemicellulose, above all, a water-soluble cellulose derived from plants, especially from a soy bean, above all pref. from the cotyledon. An emulsifier is suitably the one having a pour point of 50° C or below, and pref. a fatty acid ester contg. a 16C or less fatty acid or a 18-22C unstd. fatty acid. In addition, it has suitably an HLB of 4-15. The emulsifier to be added is in an amt. of 0.005-1 wt.% based on the final granulated product form.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3186737号
(P3186737)

(45) 発行日 平成13年7月11日 (2001.7.11)

(24) 登録日 平成13年5月11日 (2001.5.11)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

C 0 8 B 37/00
37/14

C 0 8 B 37/00
37/14

Q

請求項の数9 (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平11-123366

(22) 出願日 平成11年4月30日 (1999.4.30)

(65) 公開番号 特開2000-63402 (P2000-63402A)

(43) 公開日 平成12年2月29日 (2000.2.29)

審査請求日 平成12年6月28日 (2000.6.28)

(31) 優先権主張番号 特願平10-163237

(32) 優先日 平成10年6月11日 (1998.6.11)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(73) 特許権者 000236768

不二製油株式会社

大阪府大阪市中央区西心斎橋2丁目1番
5号

(72) 発明者 服部 光男

大阪府泉佐野市住吉町1番地 不二製油
株式会社阪南事業所内

(72) 発明者 長岡 修史

大阪府泉佐野市住吉町1番地 不二製油
株式会社阪南事業所内

(72) 発明者 前田 裕一

大阪府泉佐野市住吉町1番地 不二製油
株式会社阪南事業所内

審査官 内藤 伸一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水溶性多糖類の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 水溶性多糖類の粉体に、水溶性多糖類と乳化剤の混合液をバインダーとして使用し造粒することを特徴とする、造粒水溶性多糖類の製造方法。

【請求項2】 水溶性多糖類が大豆由来の水溶性ヘミセルロースである、請求項1に記載の製造方法。

【請求項3】 乳化剤が流動点50℃以下である、請求項1または2に記載の製造方法。

【請求項4】 乳化剤が流動点30℃以下の脂肪酸エステルである、請求項1ないし3の何れかに記載の製造方法。

【請求項5】 乳化剤がソルビタンモノラウレートである、請求項1ないし4の何れかに記載の製造方法。

【請求項6】 乳化剤がソルビタンモノオレートである、請求項1ないし4の何れかに記載の製造方法。

【請求項7】 乳化剤がテトラグリセリンモノラウレートである、請求項1ないし4の何れかに記載の製造方法。

【請求項8】 乳化剤がテトラグリセリンモノオレートである、請求項1ないし4の何れかに記載の製造方法。

【請求項9】 乳化剤のHLBが4～15である、請求項1ないし4の何れかに記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、水溶性多糖類の製造方法に関し、詳細には溶解性、溶解時の泡立ち抑制および粉立ち抑制に優れる水溶性多糖類の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来より水溶性の多糖類は、これを水に溶解又は分散させることで他の物質の分散性を向上させ

る、いわゆる分散効果と、系中の粘度を上昇させる、いわゆる増粘効果、さらには乳化効果など有用な効果を有し、様々の有用な機能、特性を発揮する。

【0003】水溶性多糖類の多くは乾燥させた粉体製品である場合が多いが、これらを水に添加した場合、粉体自身が水中に分散しながら溶解するよりも、水との接触面で表面だけが水和する方が早いため、いわゆる「ままこ」が発生して溶解し難いといった問題がある。すなわち、水溶性多糖類の多くは、増粘性や表面張力低下能を有するため、これらを水に添加し溶解させる場合、気泡が発生し易く、過度の場合、水溶液よりも気泡の体積の方が大きくなって溶解設備の大型化を招く等の問題がある。また、発生した気泡中に「ままこ」が残存した場合、この「ままこ」を溶解させることは非常に困難である。

【0004】このように、難溶性の水溶性多糖類粉体を効率良く水に溶解させるためには、従来より減圧下で攪拌する方法や、水温を上昇させるか溶解時に加温する方法、あるいは遠心脱泡型の溶解機を使用する方法等があるが、何れも相応の設備を要する。従って、冷水に水溶性多糖類を添加して簡単に溶解できる様な商品形態が望まれている。

【0005】また、水溶性多糖類の水への溶解時における泡立ちを抑制するためには、従来より消泡剤を添加する方法があるが、作業が二度手間になるため、泡立ちの少ない水溶液多糖類が望まれている。

【0006】さらに、水溶性多糖類の多くは乾燥した微細な粉体であるため、これらを取り扱う際には微細な粉体が空中に舞う、いわゆる「粉立ち」が発生し易く、過度の場合、粉塵爆発の危険性があるばかりでなく、作業場が汚染される等の衛生上の問題がある。

【0007】このような、水溶性多糖類粉体の粉立ちを防止するためには、従来より造粒工程等で粉体の粒径を大きくする方法や、粉体の表面を加工する方法があるが、造粒や、表面加工の工程はコスト高になるため単に粉立ち対策のためだけには採用され難い。

【0008】以上の如く、水溶性多糖類自身が持つ機能、特性を発揮するためには、水溶性多糖類を水に溶解ないし分散させることが必須であるが、水溶性多糖類の粉体は、水への溶解性に問題があり、加えて溶解時の泡立ちや取扱作業時の粉立ちにも問題があることから、現状では作業性の面で必ずしも全てが満足されてはいない。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、水への溶解性に優れ、溶解時の泡立ち及び取扱作業時の粉立ちが抑制された、作業性に優れた水溶性多糖類を製造する方法を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、如上の点

に鑑み鋭意研究した結果、水溶性多糖類と乳化剤の混合液をバインダー液として用いて水溶性多糖類の粉体を造粒したとき、当該造粒物は水への溶解性が著しく改善され、さらに溶解時の泡立ち及び取扱作業時の粉立ちが抑制されるという、作業性に優れた水溶性多糖類を製造することができるという知見を得た。本発明はかかる知見に基づいて、完成されたものである。

【0011】すなわち本発明は、水溶性多糖類の粉体に、水溶性多糖類と乳化剤の混合液をバインダーとして使用し造粒することを特徴とする、造粒水溶性多糖類の製造方法、である。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明において、造粒の核となるべき粉体の水溶性多糖類とバインダー液として使用する水溶性多糖類とは、基本的には同じ水溶性多糖類を使用するのが普通であるが、両者がそれぞれ異なった水溶性多糖類であってもよく、従って本明細書中でいう水溶性多糖類は、特にことわらない限り、この何れか一方もしくは両方を意味するものとする。

【0013】これらの水溶性多糖類としては、水溶性ヘミセルロース、アラビアガム、トラガントガム、カラギーナン、キサントガム、グワーガム、タラガム、布海苔、寒天、ファーセララン、タマリンド種子多糖、カラヤガム、トロロアオイ、ペクチン、アルギン酸ナトリウム、プルラン、ジェランガム、ローカストビーンガム、各種澱粉等、カルボキシメチルセルロース (CMC)、メチルセルロース (MC)、エチルセルロース (EC)、ヒドロキシメチルセルロース (HMC)、ヒドロキシエチルセルロース (HEC)、ヒドロキシプロピルセルロース (HP C)、ヒドロキシエチルメチルセルロース (HEMC)、ヒドロキシエチルエチルセルロース (HEEC)、ヒドロキシプロピルメチルセルロース (HPMC)、ヒドロキシプロピルエチルセルロース (HPEC)、ヒドロキシエチルヒドロキシプロピルセルロース (HEHPC)、スルホエチルセルロース、ジヒドロキシプロピルセルロース (DHPC)、アルギン酸プロピレングリコールエステル、及び可溶性澱粉に代表される加工澱粉等が例示できる。

【0014】本発明においては、以上の水溶性多糖類のうち、特に水溶性ヘミセルロースが好ましく、なかでも植物由来の水溶性ヘミセルロースが好ましい。この植物由来の水溶性ヘミセルロースは豆類由来、特に大豆由来、なかでも子葉由来のものがより好ましい。

【0015】水溶性ヘミセルロースは、その分子量がどの様な値のものでも使用可能であるが、好ましくは平均分子量が数万～数百万、具体的には5万～100万であるのが好ましい。なお、この水溶性ヘミセルロースの平均分子量は標準プルラン (昭和電工 (株) 販) を標準物質として 0.1M の NaNO_3 溶液中の粘度を測定する極限粘度法で求めた値である。また、ウロン酸の測定は Blumenthal 法により、中性糖の測定は、アルジトールアセ

テート化した後にGLC法により測定することができる。

【0016】水溶性ヘミセルロースは、ヘミセルロースを含む原料から水抽出や場合によっては酸、アルカリ条件下で加熱溶出させるか、酵素により分解溶出させることができる。水溶性ヘミセルロースの製造法の一例を示すと以下のものである。

【0017】油糧種子、例えば大豆、パーム、ヤシ、コーン、綿実など通常油脂や蛋白質を除いた殻、あるいは穀類、例えば米、小麦などの通常澱粉を除いた粕等の植物を原料とすることができる。原料が大豆であれば、豆腐や豆乳、分離大豆蛋白を製造するときに副生するオカラを利用することができる。

【0018】これらの原料を酸性乃至アルカリ性の条件下、好ましくは各々の蛋白質の等電点付近のpHで、好ましくは140℃以下80℃以上、より好ましくは130℃以下100℃以上に加熱分解し、水溶性画分を分離することにより水溶性ヘミセルロースの抽出液を得ることができる。抽出液は、例えば活性炭処理或いは樹脂吸着処理或いはエタノール沈澱処理して疎水性物質あるいは低分子物質を除去し、精製後殺菌処理することが好ましい。このような処理を経た水溶性ヘミセルロースの処理液は、乾燥することによって、粉末状の水溶性ヘミセルロースとすることができる。

【0019】本発明において、水溶性多糖類は単独で使用できるが、既存の合成水溶性高分子や天然或いは半天然水溶性高分子と併用することにより、水溶性多糖類の有する性質、例えば粘性等に変化を与えることができる。この性質の変化は当該高分子にとっても同じであり、結局、水溶性多糖類と当該高分子は互いに両者の性質に変化を与えるべく影響しあうことになる。

【0020】既存の合成水溶性高分子としては、水溶性アクリル樹脂、水溶性スチレン-アクリル樹脂、水溶性スチレン-マレイン酸樹脂等や、これらの塩組成物等が挙げられる。またアクリル樹脂、アルキッド樹脂、ビニル樹脂、ポリエステル樹脂、スチレン樹脂、マレイン酸樹脂、ウレタン樹脂等の水分散性樹脂エマルジョンも既存の有効な合成高分子として例示できる。

【0021】一方、既存の天然或いは半天然水溶性高分子としては、前記する水溶性多糖類の他に、ゼラチン、カゼインナトリウム、ホエー等のアルブミンのような水溶性蛋白質が例示できる。

【0022】本発明において、使用できる乳化剤としては、既存の乳化剤が使用でき、ソルビタン脂肪酸エステル類、グリセリン脂肪酸エステル類、シュガーエステル類、ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル類等の非イオン界面活性剤、脂肪酸石鹸、アルキルベンゼンスルホン酸塩類、高級アルコール硫酸エステル塩類に代表される各種アニオン界面活性剤、4級アンモニウム塩等のカチオン界面活性剤、レシチンの様な両性界面活性剤等がある。

【0023】使用する乳化剤の流動点は、高すぎると水への溶解性を著しく阻害するため、50℃以下、好ましくは30℃以下が好適であり、炭素数16以下、好ましくは12以下の飽和脂肪酸、或いは炭素数18~22の不飽和脂肪酸を含む脂肪酸エステル類が好ましく使用できる。また、乳化剤のHLBは4~15、好ましくは8~13の範囲のものが好適である。このような乳化剤として、特にソルビタンモノラウレートやソルビタンモノオレート、テトラグリセリンモノラウレート、テトラグリセリンモノオレート等が例示できる。これらの乳化剤は単独もしくは他の乳化剤と併用して使用してもよい。また、乳化剤の添加量は、過少であると溶解を改善できず、逆に過剰であると造粒物の流動性を著しく損なうことから、使用される乳化剤の添加量は、最終の造粒品形態において0.005~1重量%、好ましくは0.01~0.5重量%の範囲であることが好ましい。

【0024】本発明において得られる水溶性多糖類は、その後に使用される水溶液での腐敗を考慮すると酸性領域、即ちpHを2~6の範囲に調整する方が有利である。水溶性多糖類のpHを2~6の範囲に調整するには、水溶性多糖類の製造時に予め添加しておくか、或いは本発明の造粒工程中でバインダー液中に添加することができ、鉱酸、有機酸、及びこれらの塩等を用いるのが適当である。

【0025】鉱酸としては、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、メタリン酸等があり、有機酸としては酢酸、クエン酸、蔞酸、マロン酸、フマル酸、p-トルエンスルホン酸、酒石酸、リンゴ酸、乳酸、レブリン酸、有機スルホン酸、アスコルビン酸、グルコン酸、ヒドロキシ酢酸、スルファニル酸、アジピン酸、プロピオン酸、フィチン酸等が有用である。さらにこれらの鉱酸、有機酸のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩が好適に用いられる。鉱酸、有機酸及びこれらの塩等の少なくとも1種もしくは2種以上を併用してもよい。

【0026】本発明において得られる水溶性多糖類は、その後に使用される水溶液での腐敗を考慮すると保存剤もしくは防腐剤を添加する方が有利である。保存剤、防腐剤の添加方法としては、水溶性多糖類の製造時に予め添加しておくか、或いは本発明の造粒工程中でバインダー液中に添加することができ、水溶性のものであれば直接添加でよいが、水懸濁性のものであれば、水溶性多糖類の製造工程中で懸濁するか懸濁液を添加する方法、或いは、本発明の造粒工程におけるバインダー液調製段階でバインダー液に懸濁する方法が使用できる。また、揮発性を有するものや耐熱性に劣るものを使用する場合は、乳化させてマイクロカプセル化したものを懸濁させる方が好ましい。

【0027】保存剤或いは防腐剤としては、エタノール、グリシン、グルコノデルタラクトン、ソルビン酸、パラオキシ安息香酸、デヒドロ酢酸、次亜塩素酸及びそ

の塩類、低級脂肪酸エステル、ポリリジン、プロタミン、リゾチーム、芥子抽出物、ワサビ抽出物、晒粉、キトサン等を用いるのが適当である。

【0028】造粒方法としては、流動層造粒法、流動層多機能型造粒法、噴霧乾燥造粒法、転動造粒法、攪拌型造粒法等の水溶性多糖類の粉体にバインダー液を噴霧して、粉体にバインダー液成分を被覆できる方法が挙げられる。なかでも流動層造粒法が好ましく利用できる。

【0029】バインダー液は、水溶性多糖類と乳化剤とこれらを溶解或いは懸濁させる溶媒により構成される。使用される溶媒としては、水単独が好ましいが、エチルアルコール等の水溶性の溶剤を添加してもよい。

【0030】本発明において、得られる水溶性多糖類造粒品の粉体粒径は、バインダー液で被覆されたものであれば特に制限はないが、平均粒径が $150 \sim 500 \mu\text{m}$ の範囲内にあることが好ましい。一旦造粒されたもの同志が摩擦等で破砕され微細化したものは、これが混在しても作業性の改善効果は得られるが、逆に造粒品中に未造粒の微細な粉体が残存する場合は改善効果が劣ることから、本発明の製造方法における造粒条件には、水溶性多糖類と乳化剤で構成されるバインダー成分が被造粒物である水溶性多糖類粉体に万遍無く付着されていることが好ましい。

【0031】

【実施例】以下、実施例により本発明の実施態様を説明するが、これは例示であって本願発明の精神がこれらの例示によって制限されるものではない。なお、例中、部および％は何れも重量基準を意味する。

【0032】○ 水溶性大豆ヘミセルロースの調製
分離大豆蛋白製造工程において得られた生オカラに2倍量の水を加え、塩酸にてpHを4.5に調製し、 120°C で1.5時間加水分解した。冷却後遠心分離し($1000 \text{ G} \times 30 \text{ 分}$)、上澄と沈澱部に分離した。こうして分離した沈澱部を更に等重量の水で水洗し、遠心分離し、上澄を先の上澄と一緒にして活性炭カラム処理した後、スプレードライヤーにて噴霧乾燥後、得られた粉体を60メッシュの篩に通して粉体粒径 $250 \mu\text{m}$ 以下の水溶性大豆ヘミセルロースの粉体を得た。

【0033】実施例1

流動層造粒装置(フローコーターFL0-5型(フロイント産業(株)製))を用い、上で調製した水溶性大豆ヘミセルロース粉体10部、ソルビタンモノラウレート(エマゾールL-10(F)(花王(株)製))0.5部、水89.5部からなるバインダー液を使用して、同じく上で調製した水溶性大豆ヘミセルロース粉体200部を、吸気温度は 80°C 、バインダー液のスプレー噴霧圧力は 3.0 kg/cm^2 で造粒し、水溶性大豆ヘミセルロースの造粒品を得た。

【0034】実施例2

実施例1において、ソルビタンモノラウレートを用いる

代わりに、ソルビタンモノパルミテート(エマゾールP-10(F)(花王(株)製))を使用し、他は全て実施例1と同様にして実施した。

【0035】実施例3

実施例1において、バインダー液中にソルビタンモノラウレートを用いる代わりに、ソルビタンモノオレート(エマゾール0-10(F)(花王(株)製))を使用し、他は全て実施例1と同様にして実施した。

【0036】実施例4

実施例1において、バインダー液中にソルビタンモノラウレート0.5部を用いる代わりに、ソルビタンモノラウレート0.05部を使用し、他は全て実施例1と同様にして実施した。

【0037】実施例5

実施例1において、バインダー液中にソルビタンモノラウレートを用いる代わりに、テトラグリセリンモノラウレート(SYグリスターML310(阪本薬品工業(株)製))を使用し、他は全て実施例1と同様にして実施した。

【0038】実施例6

実施例1において、バインダー液中にソルビタンモノラウレートを用いる代わりに、テトラグリセリンモノオレート(SYグリスターMO310(阪本薬品工業(株)製))を使用し、他は全て実施例1と同様にして実施した。

【0039】実施例7

実施例1において、バインダー液および核となるべき粉体の両方に使用された水溶性大豆ヘミセルロースを用いる代わりに、それぞれ両方にアラビアガムの噴霧乾燥品(アラビアガム・スプレードライR-HPS(研光通商(株)製))を使用し、他は全て実施例1と同様にして実施した。

【0040】比較例1

実施例1において、バインダー液中にソルビタンモノラウレートを使用せず、水溶性大豆ヘミセルロースのみを使用して、他は全て実施例1と同様にして実施した。

【0041】比較例2

実施例1において、バインダー液中に水溶性大豆ヘミセルロースを使用せず、ソルビタンモノラウレートのみを使用して、他は全て実施例1と同様にして実施した。

【0042】○ 溶解性及び起泡性抑制試験法

20°C に温度調節した水2リットルをマグネティックスターラーで攪拌しながら、水溶性多糖類の粉体或いは造粒品 100 g を一気に投入し完全溶解するまでの時間を測定した。完全に溶解したことを目視確認後、攪拌を止めて1分間静置後の気泡の有無を確認した。

【0043】○ 取扱作業時の粉立ち抑制試験法

水溶性多糖類の粉体或いは造粒品 100 g を1リットル容メスシリンダーに入れ、軽く蓋をし、上下に反転しながら10秒間振盪後静置して、メスシリンダー容器中を

微細な粉体が舞う所謂、粉立ちの有無を確認した。

【0044】結果を比較して以下に示す。

	溶解時間 (分)	気泡の 有無	粉立ち の有無
実施例 1	1	無	無
実施例 2	3	無	無
実施例 3	2	無	無
実施例 4	5	無	無
実施例 5	1	無	無
実施例 6	1	無	無
実施例 7	2	無	無
比較例 1	55	有	無
比較例 2	30	無	無
水溶性大豆ヘミセルロース粉体	120	有	有
アラビアガムの噴霧乾燥品	80	有	有

【0045】以上の様に、バインダー液成分として水溶性多糖類と乳化剤の何れか一方が欠けている比較例の場合、記述した3つの作業性の問題点を解決することができない。一方、水溶性多糖類粉体の造粒において使用するバインダー液に水溶性多糖類と乳化剤を用いた実施例の場合、水への溶解性が向上し、溶解に要する時間が格段に短縮できると共に、溶解時の気泡発生及び取扱作業時の粉立ちが無くなり、作業性の良い水溶性多糖類が得られた。

【0046】

【発明の効果】以上に様に、水溶性多糖類粉体の造粒において使用するバインダー液に水溶性多糖類と乳化剤を用いることにより水への溶解性が向上し、溶解に要する時間が格段に短縮できると共に、溶解時の気泡発生及び取扱作業時の粉立ちが無くなり、作業性の良い水溶性多糖類が得られた。その結果、水溶性多糖類の使用状況下での生産性、衛生管理の向上に繋がった。

フロントページの続き

(58)調査した分野(Int. Cl. 7, DB名)

C08B 37/00

C08B 37/14

CA (STN)

REGISTRY (STN)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.